



中华人民共和国国家知识产权局

邮政编码: 100032 北京市金融街 35 号国际企业大厦 A 座 16 层 北京三友知识产权代理有限公司 丁香兰		发文日期
申请号: 031501761		
申请人: 株式会社日本触媒		
发明创造名称: 使用含钨化合物的液相氧化反应		

第一次审查意见通知书

- ☒ 应申请人提出的实审请求, 根据专利法第 35 条第 1 款的规定, 国家知识产权局对上述发明专利申请进行实质审查。
☐ 根据专利法第 35 条第 2 款的规定, 国家知识产权局决定自行对上述发明专利申请进行审查。
- ☒ 申请人要求以在:

JP	专利局的申请日	2002 年 07 月 18 日	为优先权日,
	专利局的申请日	年 月 日	为优先权日,
	专利局的申请日	年 月 日	为优先权日,
	专利局的申请日	年 月 日	为优先权日,
	专利局的申请日	年 月 日	为优先权日,

☐ 申请人已经提交了经原申请国受理机关证明的第一次提出的在先申请文件的副本。
☐ 申请人尚未提交经原申请国受理机关证明的第一次提出的在先申请文件的副本, 根据专利法第 30 条的规定视为未提出优先权要求。
- ☐ 经审查, 申请人于:

年 月 日提交的	不符合实施细则第 51 条的规定;
年 月 日提交的	不符合专利法第 33 条的规定;
年 月 日提交的	
- 审查针对的申请文件:

<input checked="" type="checkbox"/> 原始申请文件。	<input type="checkbox"/> 审查是针对下述申请文件的
申请日提交的原始申请文件的权利要求第	项、说明书第
年 月 日提交的权利要求第	项、说明书第
年 月 日提交的权利要求第	项、说明书第
年 月 日提交的权利要求第	项、说明书第
年 月 日提交的说明书摘要,	年 月 日提交的摘要附图。
- ☐ 本通知书是在未进行检索的情况下作出的。
☒ 本通知书是在进行了检索的情况下作出的。
☒ 本通知书引用下述对比文献(其编号在今后的审查过程中继续沿用):

编号	文件号或名称	公开日期 (或抵触申请的申请日)
1	CN1260786A	2000-07-19
2	GB2309655A	1997-08-06
3	CN1303382A	2001-07-11
- 审查的结论性意见:

☐ 关于说明书:

申请号 031501761

- ☐ 申请的内容属于专利法第 5 条规定的不授予专利权的范围。
☐ 说明书不符合专利法第 26 条第 3 款的规定。
☐ 说明书不符合专利法第 33 条的规定。
☐ 说明书的撰写不符合实施细则第 18 条的规定。

☒ 关于权利要求书:

- ☒ 权利要求 1-10 不具备专利法第 22 条第 2 款规定的新颖性。
☐ 权利要求 不具备专利法第 22 条第 3 款规定的创造性。
☐ 权利要求 不具备专利法第 22 条第 4 款规定的实用性。
☐ 权利要求 属于专利法第 25 条规定的不授予专利权的范围。
☐ 权利要求 不符合专利法第 26 条第 4 款的规定。
☐ 权利要求 不符合专利法第 31 条第 1 款的规定。
☐ 权利要求 不符合专利法第 33 条的规定。
☐ 权利要求 不符合专利法实施细则第 2 条第 1 款关于发明的定义。
☐ 权利要求 不符合专利法实施细则第 13 条第 1 款的规定。
☐ 权利要求 不符合专利法实施细则第 20 条的规定。
☐ 权利要求 不符合专利法实施细则第 21 条的规定。
☐ 权利要求 不符合专利法实施细则第 22 条的规定。
☐ 权利要求 不符合专利法实施细则第 23 条的规定。

上述结论性意见的具体分析见本通知书的正文部分。

7. 基于上述结论性意见, 审查员认为:

- ☐ 申请人应按照通知书正文部分提出的要求, 对申请文件进行修改。
☐ 申请人应在意见陈述书中论述其专利申请可以被授予专利权的理由, 并对通知书正文部分中指出的不符合规定之处进行修改, 否则将不能授予专利权。
☒ 专利申请中没有可以被授予专利权的实质性内容, 如果申请人没有陈述理由或者陈述理由不充分, 其申请将被驳回。

8. 申请人应注意下述事项:

- (1) 根据专利法第 37 条的规定, 申请人应在收到本通知书之日起的肆个月内陈述意见, 如果申请人无正当理由逾期不答复, 其申请将被视为撤回。
 (2) 申请人对其申请的修改应符合专利法第 33 条的规定, 修改文本应一式两份, 其格式应符合审查指南的有关规定。
 (3) 申请人的意见陈述书和/或修改文本应邮寄或递交国家知识产权局专利局受理处, 凡未邮寄或递交给受理处的文件不具备法律效力。
 (4) 未经预约, 申请人和/或代理人不得前来国家知识产权局专利局与审查员举行会晤。

9. 本通知书正文部分共有 2 页, 并附有下列附件:

- ☒ 引用的对比文件的复印件共 3 份 101 页。 ☐

审查员:

松万

(19)

2005 年 6 月 21 日

审查部门 材料审查部

第一次审查意见通知书正文

申请号: 031501761

该申请涉及一种使用含钨化合物的液相氧化反应方法。经审查, 现提出如下的审查意见。

1. 权利要求1所要求保护的技术方案不具备专利法第二十二条第二款规定的新颖性。对比文件1 (CN1260786A, 参见说明书全文) 公开了一种使用过渡金属氧酸盐作为催化剂的液相环氧化反应方法, 并具体公开了以下技术特征: “含钨化合物作为必要成分、其负载于多孔载体, 并且除所述的多孔载体组分的元素和钨元素外, 还有第三元素 (铈) 共存于所述催化剂中” (该对比文件的所有实施例中均包含了元素钨与铈)。同时, 对比文件2 (GB2309655A, 参见说明书第3页第26行至第5页第38行, 权利要求1-15) 也公开了一种烯烃环氧化方法, 所用负载于多孔载体的催化剂中含有选自锡、钼、钨等元素中的一种或多种元素组合。由此可见, 对比文件1或2均已公开了该权利要求的全部技术特征, 且对比文件1或2所公开的技术方案与该权利要求所要求保护的技术方案属于同一技术领域, 并能产生相同的技术效果, 因此该权利要求所要求保护的技术方案不具备新颖性。

2. 从属权利要求2、4-5、~~7-8~~ 权利要求1作了进一步的限定, 其限定部分的附加技术特征同样已被对比文件1公开 (出处同上); 所述第三元素可以是铈; 载体可以是氧化铝 (说明书第5页第23行)。因此当其引用的权利要求1不具备新颖性时, 该从属权利要求所要求保护的技术方案也不具备专利法第二十二条第二款所规定的新颖性。

3. 从属权利要求3、6、8对权利要求1作了进一步的限定, 对比文件3 (CN1303382A, 参见说明书全文, 权利要求1、32-34) 公开了一种液相环氧化反应方法, 并具体公开了以下技术特征: 使用含钨化合物作为催化剂、其负载于多孔载体, 除所述的多孔载体组分的元素和钨元素外, 还有第三元素 (例如钼等) 共存于所述催化剂中, 所述催化剂经150-500℃焙烧 (说明书第41页第9行), 使用过氧化氢作为氧化剂 (说明书第13页第1行), 相对于每重量份的固体载体, 过渡金属配合物为 10^{-6} - 10^{-1} 重量份。因此相对于对比文件3, 权利要求3、6、8所公开的技术方案已经完全被公开, 该从属权利要求所要求保护的技术方案也不具备专利法第二十二条第二款所规定的新颖性。

4. 权利要求9和10请求保护一种方法, 其中均有功能性的叙述: 防止含钨化合

物浸出；当把从不含第三元素的催化剂中浸出的含钨化合物计为100摩尔时，所述含钨化合物的浸出不大于99摩尔。但是这种采用结果来限定方法技术特征的功能性限定方式对所述技术方案没有带来实质性的变化，因此上述功能性叙述视为没有进行实质性的进一步限定，而该权利要求的技术特征仅在于：如在前权利要求所述的方法。也即是该权利要求技术方案实质上与在前权利要求相同，由于之前已经详细论述了在前权利要求不具备新颖性的理由，因此权利要求9和10相对于对比文件1、2或3也不具备专利法第二十二条第二款规定的新颖性。

基于上述理由，该申请的独立权利要求以及从属权利要求都不具备新颖性，同时说明书中也没有记载其他任何可以授予专利权的实质性内容，因而即使申请人对权利要求进行重新组合和 / 或根据说明书记载的内容作进一步的限定，该申请也不具备被授予专利权的前景。如果申请人不能在本通知书规定的答复期限内提出表明该申请具有新颖性和创造性的充分理由，该申请将被驳回。

审查员：万雪松

代码：B719

THE STATE INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE OF CHINA

Address: Receiving Department of The State Intellectual Property Office (SIPO)
6 Xitucheng Road, Haidian, Beijing

Postal Code: 100088

Applicant	NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.	Date of Issue: July 8, 2005
Patent Agent	Beijing Sanyou Intellectual Property Agency Ltd.	
Filing No. of Patent Appln.	03150176.1	
Title of Invention	Liquid Phase Oxygenation Reaction Using Tungsten Species	

FIRST NOTIFICATION OF OFFICE ACTION

- ☒ Upon the Request for Substantive Examination, the examiner has made the examination on the above cited patent application in accordance with the provision in paragraph 1, Article 35 of the PRC Patent Law.

☐ The SIPO uses its own discretion to make a substantive examination for the above cited patent application in accordance the provision in paragraph 2, Article 35 of the Chinese Patent Law.
- ☒ The applicant designated the filing date of July 18, 2002 in the Patent Office of JP as the priority date;

_____ in the Patent Office of _____ as the priority date;

_____ in the Patent Office of _____ as the priority date;

_____ in the Patent Office of _____ as the priority date;

_____ in the Patent Office of _____ as the priority date;

☐ the certified copy of Priority Document(s) has (have) been submitted.

☐ no certified copy of priority document has been submitted heretofore and, according to the provision of Article 30 of the PRC Patent Law, it is deemed that no priority right has been requested.
- ☐ The applicant submitted the amended text on _____ and _____ after examination, in which

☐ the _____ of the amended text submitted on _____ is unacceptable;

☐ the _____ of the amended text submitted on _____ is unacceptable;

the reason being that the above cited amendment

☐ is not in conformity with the provision of Article 33 of the PRC Patent Law;

☐ is not in conformity with the provision of Rule 51 of the Implementing Regulations of the Chinese Patent Law.

The amendment is not accepted based on the reason in details shown in the attachment sheet.
- ☒ Examination is made based on the original filing documents.

☐ Examination is made based on the following documents:

Description	page(s) _____ of the original filing documents submitted on the filing date
	Page(s) _____ on _____, pages _____ on _____
Claims	page(s) _____ of original filing documents submitted on the filing date
	Page(s) _____ on _____, pages _____ on _____
Drawings	page(s) _____ of original filing documents submitted on the filing date
	Page(s) _____ on _____, pages _____ on _____
Abstract	<input type="checkbox"/> submitted on the filing date <input type="checkbox"/> submitted on _____
Drawing of abstract	<input type="checkbox"/> submitted on the filing date <input type="checkbox"/> submitted on _____
- ☐ The notification is made without conducting the search for the patentability.

☒ The notification is made under the search for the patentability.

- ☒ The following references have been cited in this notification (their serial numbers will be referred to in the following procedure):

Serial Number	Number or Title of Reference Material	Publication Date (or Filing Date of A Conflict Patent Application)
1	CN1260786A	July 19, 2000
2	GB2309655A	August 6, 1997
3	CN1303382A	July 11, 2001
4		

6. The conclusion of the examination:

- ☐ In regard to the description:
- ☐ The subject matter of the present application is not accepted based on the Article 5 of the Chinese Patent Law.
 - ☐ The description is not in conformity with the provision of paragraph 3, Article 26 of Chinese Patent Law.
 - ☐ The presentation of the description is not in conformity with the provision of Rule 18 of the Implementing Regulations of the Chinese Patent Law.
- ☒ In regard to the Claims:
- ☐ Claims _____ can not be allowed because they fall in the scope of the unpatentable subject matters provided by Article 25 of the Chinese Patent Law.
 - ☐ Claims _____ can not be allowed because they claim an invention(s) that does not belong to the invention defined by the provision of paragraph 1, Rule 2 of the Implementing Regulations of the Chinese Patent Law.
 - ☒ Claims 1-10 can not be allowed owing to lack of novelty based on the provision of paragraph 2, Article 22 of Chinese Patent Law.
 - ☐ Claims _____ can not be allowed owing to lack of inventiveness based on the provision of paragraph 3, Article 22 of Chinese Patent Law.
 - ☐ Claims _____ cannot be allowed owing to lack of practical applicability based on the provision of paragraph 4, Article 22 of Chinese Patent Law.
 - ☐ Claims _____ cannot be allowed because they are not in conformity with the provision of paragraph 4, Article 26 of Chinese Patent Law.
 - ☐ Claims _____ cannot be allowed based on the provision of paragraph 1, Article 31 of Chinese Patent Law.
 - ☐ Claims _____ cannot be allowed based on the provision of Rules 20 to 23 of the Implementing Regulations of the Chinese Patent Law.
 - ☐ Claims _____ cannot be allowed based on the provision of Article 9 of Chinese Patent Law.
 - ☐ Claims _____ cannot be allowed based on the provision of paragraph 1, Rule 12 of the Implementing Regulations of the Chinese Patent Law.

The explanation of the conclusion is given in the attachment sheet in details

7. According to the above conclusion, the examiner holds that
- ☐ the applicant should amend the application documents based on the requirement specified in the Attachment Sheet.
 - ☐ the applicant should state the reason on which the application can be accepted and amend the part that is indicated not to be in conformity with the requirement, otherwise the application will be rejected.
 - ☒ No subject matter in the application is patentable, the said application will be rejected if the applicant does not make a statement or the statement is not convincing.
 - ☐ _____

8. The applicant's attention is drawn to the fact that

- (1) in accordance with the provision of Article 37 of the Chinese Patent Law, the applicant shall submit the observations within FOUR months from the date of receiving this notification. If the applicant, without any justified reason, fails to reply within the time limit, the application shall be deemed to have been withdrawn.
- (2) the amendment that the applicant makes shall be in conformity with the provision of Article 33 of the Chinese Patent Law. The amended text shall be furnished in duplicate. The formality of the amendment should be in conformity with the relative provisions of the Guidebook for Examination.
- (3) any response and/or amended specification must be furnished by mail or by hand to the Receiving Department of the Chinese Patent Office. Any documents that are not furnished to the Receiving Department do not have legal effect.
- (4) the applicant and/or his attorney should not go to the PRC Patent Office to meet the examiner if no appointment is made.
9. The text of the notification embraces 2 page(s), along with the enclosures herein:
☒ 3 copy of the cited references are enclosed in pages of 101.

Examination Department No. _____ Name of Examiner _____ Stamp _____

I03JP061927

TEXT OF THE FIRST OFFICE ACTION

This application relates to a method of liquid-phase oxidation reaction using a tungsten species. After examination, the examiner makes the comments as follows.

1. The technical solution claimed in claim 1 lacks novelty as stipulated under Article 22-para.2 of the Chinese Patent Law. Reference document 1 (CN1260786A, see the whole text of the description) discloses a method of liquid-phase epoxidation reaction using transition metal substituted polyoxometalates as catalysts, wherein "the catalysts further comprise the third element (zinc) in addition to the tungsten-containing compound as a essential component loaded on the porous support" (all of the Examples include elements tungsten and zinc). At the same time, reference document 2 (GB2309655A, see page 3 line 26 to page 5 line 38 of the description and claims 1-15) also discloses a process for epoxidation reaction of olefin using catalysts comprising the combination of one or more elements selected from the group consisting of tin, molybdenum, tungsten and the like loaded on the porous support. It can thus be seen that D1 or D2 has disclosed all of the technical features in the technical solution of claim 1 and both technical solution disclosed in D1 or D2 and that claimed in claim 1 belong to the same technical field and attain the same technical effects. Therefore, the technical solution claimed in claim 1 does not conform to the provision as to novelty.

2. Dependent claims 2, 4-5 and 7, though further characterize claim 1, with the additional technical features in the characterizing portions similarly disclosed in D1: "said third element can be zinc" (see the same portions indicated above) and "the support can be alumina" (see page 5 line 23 of the description), do not conform to the provision as to novelty as stipulated under Article 22-para.2 of the Chinese Patent Law when claim 1 to which they refer lacks novelty.

3. Although dependent claims 3, 6 and 8 further characterize claim 1, the technical solutions thereof have been completely disclosed in reference document 3 (CN1303382A, see the whole text of the description and claims 1 and 32-34): "a method of liquid-phase epoxidation reaction by using tungsten-containing compound as a catalyst and hydrogen peroxide as an oxidizing agent, wherein the catalyst is loaded on the porous support, comprises the third element (such as molybdenum) in addition to the tungsten element and porous support, and is calcined at a temperature of 150-500° C (see page 41 line 9 of the description), and wherein the transitional metal ligand is 10^{-6} to 10^{-1} parts by weight of the solid support", and thus dependent claims 3, 6 and 8 do not conform to the provision as to novelty as stipulated under Article 22-para.2 of the Chinese Patent Law.

4. Claims 9 and 10 claim a method of preventing a tungsten species leaching, wherein said tungsten species leaching is not more than 99 mole percent when a tungsten species leaching from the third element-free catalyst is taken as 100 mole percent. Such a functional recitation for characterizing the technical features of the method fails to bring about substantive progress to the technical solutions of said claims, the involved technical features are only "a method according to the previous claims", that is to say, repeat the technical solutions of the previous claims, and claims 9 and 10 thus do not conform to the provision as to novelty as stipulated under Article 22-para.2 of the Chinese Patent Law in view of D1, D2 or D3 for the same reasons that the previous claims lack novelty.

For the above-mentioned reasons, neither independent claims nor dependent claims of the present application possess novelty, and at the same time the description does not disclose any other substantive content upon which a patent right may be granted. Therefore, the present application has no prospect of being granted a patent right even if the applicant combines and/or rewrites the Claims in view of the disclosure of the description, and shall be rejected if the applicant fails to make the convincing arguments over novelty and inventiveness of the present application within the time limit set for reply in this office action.

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C07D301/06

B01J 31/34

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98806295.X

[43]公开日 2000年7月19日

[11]公开号 CN 1260786A

[22]申请日 1998.5.27 [21]申请号 98806295.X

[30]优先权

[32]1997.5.29 [33]IL(31)120942

[86]国际申请 PCT/IL98/00245 1998.5.27

[87]国际公布 WO98/54165 英 1998.12.3

[85]进入国家阶段日期 1999.12.16

[71]申请人 耶路撒冷希伯来语大学依莎姆研究开发
公司

地址 以色列耶路撒冷

[72]发明人 R·纽曼 M·达翰

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 王 杰

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 链烯烃的环氧化方法

[57]摘要

本发明提供链烯烃的催化环氧化方法,包括让过渡
金属取代多金属氧酸盐和分子氧与链烯烃接触。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1、链烯烃的催化环氧化方法，包括让过渡金属取代多金属硝酸盐和分子氧与链烯烃接触。

2、根据权利要求 1 的方法，其中过渡金属取代多金属硝酸盐首先与分子氧接触，然后与链烯烃接触。

3、根据权利要求 1 的方法，其中过渡金属取代多金属硝酸盐同时与分子氧和链烯烃接触。

4、根据权利要求 1 的方法，其中链烯烃选自支化、线性和环状烯烃。

5、根据权利要求 1 的方法，其中环氧化反应在 25 - 250℃ 之间的温度下进行。

6、根据权利要求 1 的方法，其中环氧化反应在超常压下进行。

7、根据权利要求 1 的方法，其中过渡金属是贵金属。

8、根据权利要求 1 的方法，其中分子氧用至少惰性气体稀释。

9、根据权利要求 1 的方法，其中过渡金属是钨。

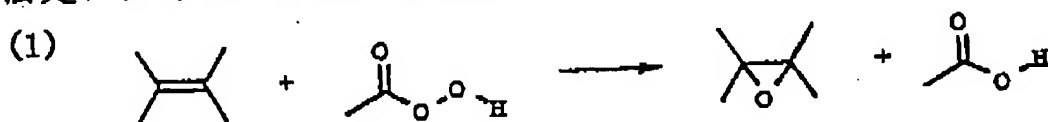
说明书

链烯烃的环氧化方法

本发明涉及用于利用过渡金属取代多金属氧酸盐作为催化剂的链烯烃环氧化反应的分子氧的催化活化。

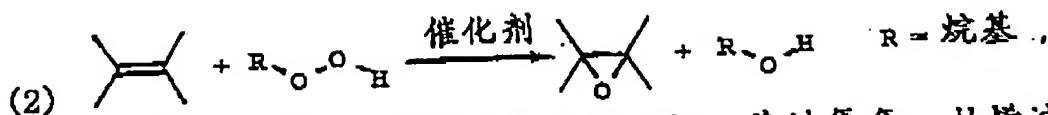
链烯烃的环氧化是重要的化学转变，据此氧原子被加成到碳-碳双键上形成环氧化物。环氧化物常常用作中间体化合物，然后被转化成最终的产品。其实例包括但不特定地限于从环氧乙烷得到的乙二醇和聚乙二醇，从环氧丙烷得到的丙二醇，从氧化苯乙烯得到的苯乙烯醛和从 2R-(2, 3-环氧-1-丙醇)得到的萘心安。

链烯烃的环氧化能够使用许多技术来进行。最古老和最常用的方法是让链烯烃与有机过酸根据反应式(1)进行反应。



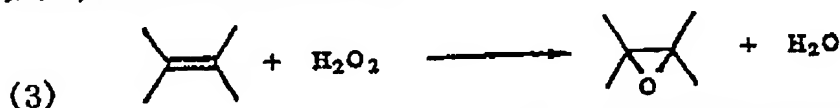
在本领域使用的典型过酸包括过苯甲酸，过乙酸，过甲酸，过邻苯二甲酸和取代的过苯甲酸如 3-氯过苯甲酸。此类酸的盐类也是高效氧化剂，与单过氧邻苯二甲酸镁一样。该酸可以作为纯化合物使用或通过向乙酸酐上加成过氧化氢形成过乙酸而在反应混合物中就地制得。虽然基于反应式(1)中所述反应的方法是已知的，但仍有一些与该反应相关的缺点。其中可列举(a) 由环氧化物与水和/或酸在反应介质中的反应形成副产物如二醇类和二醇酯类的倾向，(b) 回收和/或回用酸联产品的必要性和(c) 由于在有机过酸(酰化过氧氢)使用中存在安全隐患而导致严格的反应控制的必要性。

为了最大程度地减少使用过氧化物作为氧化剂的危害性，使用烷基和烷基芳基过氧化氢代替酰化过氧氢的方法已被建议和采用。这些氧化剂在正常情况下不与链烯烃反应而是需要添加催化剂，如反应式(2)中所述的反应所示。



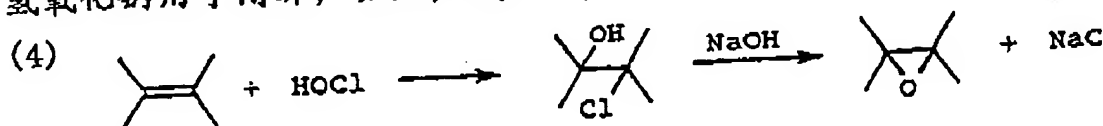
通常用于这些反应的过氧化氢是叔丁基过氧化氢，枯烯过氧化氢和乙基苯过氧化氢。所使用的催化剂最常见地基于含有 Ti(IV)、V(V)、Mo(VI)或 W(VI)的化合物，不过许多基于其它金属的化合物也被视作高效催化剂。这些反应是比较安全的，因为烷基和烷基芳基过氧化氢比有机过酸具备更低的反应活性，然而，与酰化过氧化氢的使用相关的其它缺点也保留下来。因此，该反应未必更具选择性，因为催化剂的存在常常导致附加的副反应，例如在链烯烃的烯丙位碳上发生取代和氧化而不是氧在双键上的加成。与使用酰化过氧化氢遇到的问题类似，醇联产物必须加以回收，回用和/或另外利用。

使链烯烃环氧化的另一方法是使用含水的过氧化氢作为氧化剂，如反应式(3)所述的反应中所示。



该反应代表了与有机过氧化氢的使用相比而言在概念上的改进：联产物是水，因而对环境友好且不需要回收或回用。与烷基和烷基芳基过氧化氢的使用一样，催化剂的存在是必要的，该催化剂也是常用的含有 Ti(IV)、V(V)、Mo(VI)或 W(VI)的化合物。仅在特定情况下，对于链烯烃的环氧化报道了高选择性。一些高效和选择性催化剂包括钛硅质岩-1 和其它钛取代的沸石，以及多金属氧酸盐如 $[\text{WZnMn}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{19})_2]^{12-}$ 和 $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$ 。在许多情况下，过氧化氢的使用代表了理想的氧化剂，条件是反应是选择性的。例外的情况是环氧化物的低价格使得过氧化氢的使用过于昂贵。

从链烯烃合成环氧化物的另一重要方法是借助于表卤醇(优选表氯醇)的形成，在第一步中使用次氯酸，随后在第二步中使用碱例如氢氧化钠用于闭环，如反应式(4)中所述反应所示。



这是非常简单的操作程序，然而，具有两个问题。首先，分子氧在次氯酸中的存在常常导致作为不希望有的副产物且必须废弃的二氯化有机物形成。其次，该方法也会形成大量同样必须进行处理或回用的盐类联产物。

从生态和经济两方面考虑，用于链烯烃环氧化的理想氧化剂是空气中的分子氧(二氧)。二氧在链烯烃上的加成在动力学上是不利的，因此需要使用催化方法。对于双键上没有烯丙位碳的情况，可通过使用银催化剂在升高的温度下将氧加成到双键上。以这种方式，从乙烯制备了环氧乙烷。对于使用其它链烯烃如 1-丁烯、丙烯等的类似操作方法，该反应无法提供数量显著的环氧化物。在二氧用于链烯烃的环氧化反应时的基本问题在于分子形式的氧分子的自由基性质。在均环氧化反应时的基本问题在于分子形式的氧分子的自由基性质。在均相反应中，这一自由基性质总是导致在烯丙位碳原子上通过氢取代发生的优先自由基反应。所以，在液相催化反应中常见的利用二氧的模式无法得到作为主要产物的环氧化物。气相反应中的情形类似，其中链烯烃的活化导致烯丙基类型碳阳离子、碳阴离子或碳自由基再次阻止环氧化物作为主要产物来形成。

从概念上讲，为了将二氧用于链烯烃的环氧化反应，二氧的活化应该借助于在氧-氧键断裂之后高价态金属氧合化合物的形成来实现。这些高价态金属氧合中间体是高效环氧化试剂。最常见的作法是本质上利用单氧酶型酶如细胞色素 P-450 或甲烷单氧酶来进行。这类酶可通过使用锰和铁卟啉作为催化剂来模仿。然而，单氧酶机理需要还原剂的两个电子，以断裂氧-氧键进而形成了在链烯烃环氧化反应中表现活性的高价态金属氧合中间体。从工艺观点考虑，还原剂变成了代替二氧的有限试剂并否定该工艺的诱人之处。

作为可供选择替代的方式，二氧按二氧酶类型机理活化。在该反应中，二氧通过使用两个金属中心而被断裂，导致形成两种高价态金属氧合物质。这一类型反应仅通过使用钌取代四苯卟啉(RuTMP)得以实现。形成环氧化物的转变速率非常低并且催化剂具有有限的稳定

性。

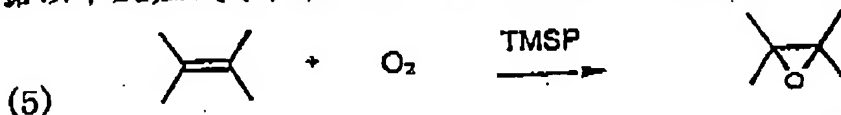
卟啉配体的有限稳定性意味着过渡金属取代多金属氧酸盐是金属卟啉的重要替代催化剂，其公开和讨论于 Hill 的 US 专利 4,864,041。这些催化剂将保留它们的金属卟啉配对物的高活性，然而却具有明显地更高的热和氧化稳定性，因此可使它们用作长效催化剂。这一现有技术描述了过渡金属取代的多金属氧酸盐在利用氧给体如亚碘酰苯使链烯烃发生环氧化反应方面的应用。其它报道的学术研究在这一报道基础上进一步发展并描述了使用其它氧给体如叔丁基过氧化氢、过氧化氢和对-氨基-N,N-二甲基苯胺-N-氧化物进行链烯烃环氧化反应。但从未描述过渡金属取代的多金属氧酸盐作为催化剂用于由分子氧将链烯烃环氧化的用途。

因此，本发明的目的是提供一种新型的使用分子氧作为氧化剂将链烯烃环氧化的方法。本发明的另一个目的是提供一种用过渡金属催化剂由分子氧进行链烯烃的环氧化的方法。此外，本发明的另一目的是使用过渡金属取代的多金属氧酸盐作为催化剂进行该环氧化反应。

根据本发明，现已发现使用过渡金属取代多金属氧酸盐作为催化剂用于由分子氧将链烯烃加以环氧化的方法。

更具体地说，本发明提供将链烯烃催化环氧化的方法，其中包括让过渡金属取代的多金属氧酸盐和分子氧与链烯烃接触。

本发明描述的方法涉及使用过渡金属取代多金属氧酸盐(TMSP)根据以下反应式(5)催化链烯烃与分子氧的环氧化反应。



多金属氧酸盐是以钨、钼、铌或钽或其混合物的附加物为基础的确定的低聚氧化物。更具体地说，过渡金属取代多金属氧酸盐是具有通式 $X_x(TM)_yM_zO_z^{n-}$ 的化合物，其中杂原子 X，若存在(x_0)，可以是主族或过渡族金属，附加原子 M 是钼，钨，铌或钽或其混合物，以及 TM 是一种或多种不同的过渡金属。在由本发明描述的方法中使用的特定类型的过渡金属取代多金属氧酸盐 $[WZnTM_2(XW_9O_{19})_2]^{n-}$ 被表

征为具有 W、Zn 的“带”的一截 kegglin 结构的二聚体和其结构如附图 1 所示的“夹心”在两个 $B-XW_9O_{19}$ 三空位 kegglin 片段之间的其它过渡金属(TM)阳离子。过渡金属阳离子被假设位于端部并与至少一个不稳定的配体如水形成六配位。TM 原子可以是第一行、第二行或第三行的任何过渡金属。更优选地, TM 原子是选自钨、铼、钼、钽、铌和铪的贵金属。最优选地, TM 原子是钨。三空位 kegglin 片段的杂原子 X 能够是现有技术中众所周知的、已知为 kegglin 化合物的任何杂原子。例如, X 能够是非金属, 如磷、硅、锗、硼或砷。此外 X 还能够是诸如锌、钴、铁等的金属。该方法的优选过渡金属取代多金属氧酸盐是 $[WZnRu_2(ZnW_9O_{19})_2]^{11-}$ 。过渡金属取代多金属氧酸盐或具有以上所述和所示通式结构的物质在此之前从未被用作利用分子氧环氧化链烯烃的催化剂。以上过渡金属取代多金属氧酸盐的阳抗衡离子可以是例如包括碱金属、碱土金属、过渡金属阳离子或有机阳离子如季铵盐在内的任何阳离子。

在反应式(5)中描述的催化反应是通过催化剂与分子氧和链烯烃接触来进行的。在一个方法中催化剂与分子氧接触, 随后与链烯烃接触。在另一个方法中, 催化剂同时与分子氧和链烯烃接触。在催化剂和反应物(链烯烃和分子氧)之间的反应或接触可在溶剂中进行, 据此反应物被加入到已溶解在液相中的催化剂中。一些典型的溶剂是脂族, 芳族或卤代烃类。这类溶剂的实例为 1,2-二氯乙烷, 庚烷, 甲苯, 二甲苯, 氯苯或其混合物。此外, 催化剂能够被置于载体上或作为简单的固体使用, 随后添加反应物。催化剂所用的载体可以是在非均相催化中使用的任何载体, 其中包括其它硅石, 氧化铝和其它氧化物。

在该方法中用作反应物的链烯烃可以是任何类型已知链烯烃。这包括简单的端部和线性链烯烃如乙烯, 丙烯, 1-丁烯, 1-辛烯等。该链烯烃也可以是内部支化或线性链烯烃如 2-丁烯, 2-辛烯, 2-甲基-2-庚烯, 2,3-二甲基-2-丁烯等。链烯烃也可以是环状的, 例如环己烯, 环辛烯, 降冰片烯等。分子氧可以纯净形式, 以空气形式, 以富

含氧气的空气形式或以消耗氧的空气形式使用。可添加惰性气体。建议的反应温度范围是在 0-350℃ 之间。更优选在 25℃ 和 250℃ 之间和最优选在 60℃ 和 180℃ 之间。该反应可在常压、低于常压或超常压的压力下操作。最优选地，该反应是在超常压下进行。

现在结合下面实施例中的某些优选实施方案和参考附图描述本发明以使本发明的各个方面能够更充分地被理解和了解，但是不应该将本发明限定于这些具体的实施方案。相反，它应该覆盖所有包括在权利要求定义的本发明范围内的替换方案，改进形式和等同方案。因此，包括优选实施方案的下面实施例用于说明本发明的实施，应该理解的是，给出的具体方案是通过举例来说明和仅仅为了示例性讨论本发明的优选实施方案，而且给出的原因是为了提供据信为本发明的配方操作程序及其原理和概念方面最有用和容易理解的叙述。

图 1-说明在分子氧加成到链烯烃上形成环氧化物的催化作用中表现活性的一种示例性的过渡金属取代多金属氧酸盐 $[\text{WZnRu}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{19})_2]^{11-}$ 的分子结构。

实施例 1

含有 $100 \mu\text{mol } \text{Q}_{11}\text{WZnRu}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{19})_2$ (其中 Q 是三辛基甲基铵) 的 5ml 脱气 1,2-二氯乙烷溶液在密闭的容器中以 1atm 的分子氧中在 90℃ 下保持 9 小时。氧溶液被冷却至室温和添加 11.2mg 的环辛烯。2 小时后溶液由 GLC 进行分析。分析显示 67.5% 转化成环辛烯氧化物。

实施例 2:

含有 $100 \mu\text{mol } \text{Q}_{11}\text{WZnRu}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{19})_2$ (其中 Q 是三辛基甲基铵) 的 5ml 脱气 1,2-二氯乙烷溶液在密闭容器中以 1atm 分子氧中在 120℃ 下保持 6 小时。氧溶液被冷却至室温和添加 11.2mg 环辛烯。2 小时后溶液由 GLC 进行分析。分析显示 72.1% 转化成环辛烯氧化物。

实施例 3:

含有 $100 \mu\text{mol } \text{Q}_{11}\text{WZnRu}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{19})_2$ (其中 Q 是三辛基甲基铵) 的 5ml 脱气 1,2-二氯乙烷溶液在密闭容器中以 1atm 分子氧中在 90℃ 下保持 9 小时。氧溶液被冷却至室温和添加 9.4mg 降冰片烯。2 小时后溶液

由 GLC 进行分析。分析显示 82.1% 转化成降冰片烯氧化物。

实施例 4:

含有 $100 \mu\text{mol } Q_{11}\text{WZnRu}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{19})_2$ (其中 Q 是三辛基甲基铵) 的 5ml 脱气甲苯溶液在密闭容器中在 1atm 分子氧中在 90℃ 下保持 9 小时。氧溶液被冷却至室温和添加 11.2mg 环辛烯。2 小时后溶液由 GLC 进行分析。分析显示 63.7% 转化成环辛烯氧化物。

实施例 5:

含有 $100 \mu\text{mol } Q_{11}\text{WZnRu}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{19})_2$ (其中 Q 是三辛基甲基铵) 的 5ml 脱气 1,2-二氯乙烷溶液在密闭容器中在 1atm 分子氧中在 90℃ 下保持 9 小时。氧溶液被冷却至室温和添加 8.4mg 2,3-二甲基-2-丁烯。2 小时后溶液由 GLC 进行分析。分析显示 78.4% 转化成 2,3-二甲基-2-丁烯氧化物。

实施例 6:

含有 $100 \mu\text{mol } Q_{11}\text{WZnRu}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{19})_2$ (其中 Q 是三辛基甲基铵) 的 5ml 脱气 1,2-二氯乙烷溶液在密闭容器中在 1atm 分子氧中在 90℃ 下保持 9 小时。氧溶液被冷却至室温, 然后溶液被吹扫和重新用 1atm 丙烯加压。在 80℃ 下 2 小时后溶液由 GLC 进行分析。分析显示只产生 96% 环氧丙烷和 4% 丙烯醛。

实施例 7:

含有 $100 \mu\text{mol } Q_{11}\text{WZnRu}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{19})_2$ (其中 Q 是三辛基甲基铵) 的 5ml 脱气 1,2-二氯乙烷溶液在密闭容器中在 1atm 分子氧中在 120℃ 下保持 6 小时。氧溶液被冷却至室温, 然后溶液被吹扫和重新用 1atm 丙烯加压。在室温下 2 小时后溶液由 GLC 进行分析。分析显示只产生 98% 环氧丙烷和 2% 丙烯醛。

实施例 8:

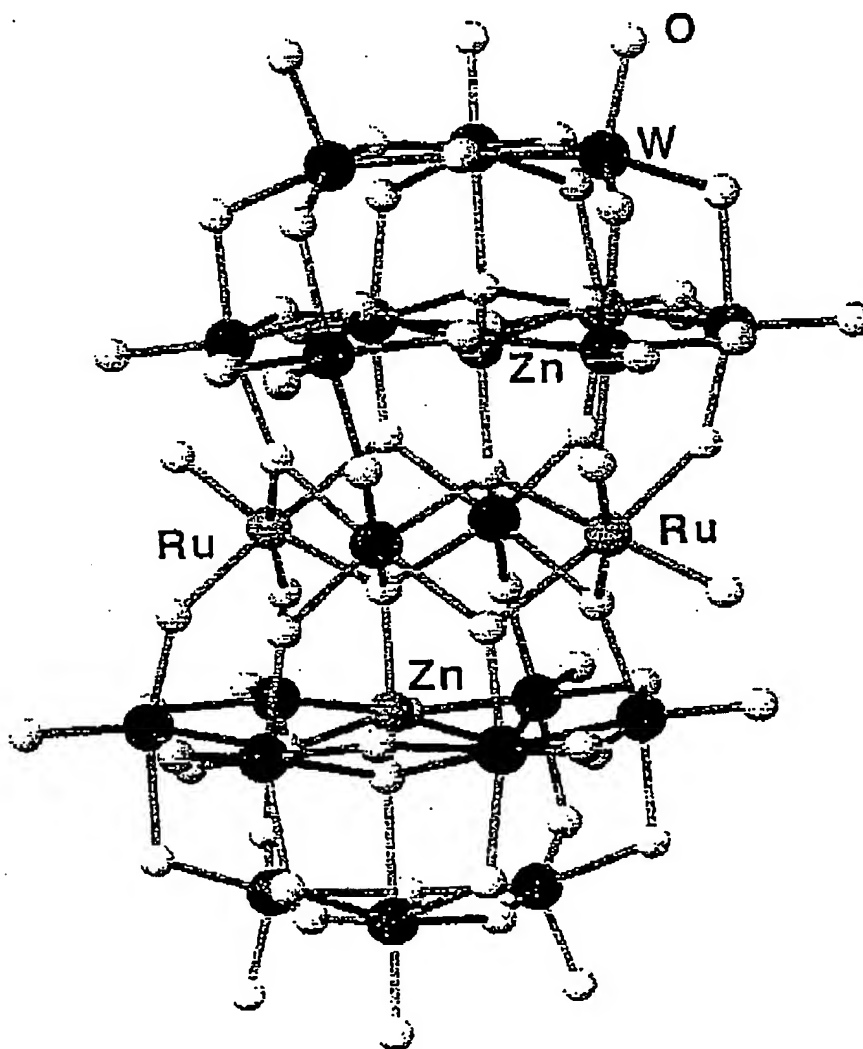
含有 $100 \mu\text{mol } Q_{11}\text{WZnRu}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{19})_2$ (其中 Q 是三辛基甲基铵) 的 5ml 脱气 1,2-二氯乙烷溶液在密闭容器中在 1atm 分子氧中在 90℃ 下保持 18 小时。氧溶液被冷却至室温和添加 11.2mg 1-辛烯。在 60℃ 下 18 小时后溶液由 GLC 进行分析。分析显示 76% 转化成 1-环氧辛烷。

实施例 9:

含有 $2.5 \mu\text{mol } Q_{11}\text{WZnRu}_2(\text{ZnW}_9\text{O}_{19})_2$ (其中 Q 是三辛基甲基铵) 的 5ml 脱气甲苯溶液和 280mg 在密闭容器中以 5atm 分子氧中在 90°C 下保持 24 小时。冷却后, GLC 分析显示了 15% 环辛烯转化成环辛烯氧化物。

对于本技术领域技术人员很显然的是, 本发明不限于前面示例性实施例中的细节而且本发明能够在不脱离其宗旨的前提下以其它特定形式实施, 所以希望这些给出的实施方案和实施例在所有方面被认为是说明性质而并不是限制性的, 在参照权利要求而不是上述内容的条件下, 在权利要求的等同意义和范围内的所有变化都属于本发明保护范围。

说明书附图



**PCT**WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International Bureau

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification ⁶ : C07D 301/06, B01J 31/34		A1	(11) International Publication Number: WO 98/54165
(21) International Application Number: PCT/IL98/00245		(43) International Publication Date: 3 December 1998 (03.12.98)	
(22) International Filing Date: 27 May 1998 (27.05.98)		(81) Designated States: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TT, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Published <i>With international search report. Before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of the receipt of amendments.</i>	
(30) Priority Data: 120942 29 May 1997 (29.05.97) IL			
(71) Applicant (for all designated States except US): YISSUM RESEARCH DEVELOPMENT COMPANY OF THE HEBREW UNIVERSITY OF JERUSALEM (IL/IL); P.O. Box 4279, 91042 Jerusalem (IL).			
(72) Inventors; and (75) Inventors/Applicants (for US only): NEUMANN, Ronny (IL/IL); Barkan Street 4/5, 44288 Kfar Saba (IL). DAHAN, Mazal (IL/IL); Kadish Luz Street 23/13, 96920 Jerusalem (IL).			
(74) Agent: WOLFF, BREGMAN AND GOLLER; P.O. Box 1352, 91013 Jerusalem (IL).			
(54) Title: A PROCESS FOR THE EPOXIDATION OF ALKENES			
(57) Abstract The invention provides a process for the catalytic epoxidation of alkene comprising contacting a transition metal substituted polyoxometalate and molecular oxygen with alkene.			